(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/24634 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/12 // (A01N 43/12, 51:00, 47:40)
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/09323

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. September 2000 (25.09.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 199 48 129.6 7. Oktober 1999 (07.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, 40789 Monheim (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der f
 ür Änderungen der Anspr
 üche geltenden Frist; Ver
 öffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

V

(54) Title: ACTIVE INGREDIENT COMBINATIONS HAVING INSECTICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

- (54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGENSCHAFTEN
- (57) Abstract: The invention relates to insecticide and acaricide mixtures containing certain cyclic ketoenols and agonists or antagonists of nicotinergic acetylcholine receptors in order to protect plants from attack by pests.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft insektizide und akarizide Mischungen, enthaltend bestimmte cyclische Ketoenole und Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingsbefall.

10

15

Wirkstoffkombinationen mit insektiziden und akariziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus einem bekannten cyclischen Ketoenol einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, wie Insekten und unerwünschten Akariden eingesetzt werden können (vgl. EP-A-528 156). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Desweiteren ist auch bekannt geworden, dass man Agonisten und Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren zur Bekämpfung von Insekten verwenden kann.

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen aus cyclischen Ketoenolen der Formel (I)

$$B' \xrightarrow{A'} X' \xrightarrow{Z'_n} Y' \qquad (I)$$

20

in welcher

- X' für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
- 25 Y' für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

- Z' für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- A' und B' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

oder worin

15

20

A' und B' gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

G' für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

$$-CO-R^1$$
 (b), $O-R^2$ (c), $-SO_2-R^3$ (d)

$$-P \stackrel{R^4}{\underset{O}{\bigvee}} R^5 \quad \text{(e) oder} \qquad \stackrel{O}{\underset{N}{\bigvee}} R^7 \quad \text{(f)}$$

10

15

20

25

30

steht, in welchen

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht;

für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voncinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkinylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogen

alkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀
alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl

oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen,

C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes

Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unter
brochenen C₂-C₆-Alkylenring stehen,

und mindestens einem Agonisten bzw. Antagonisten von Acetylcholinrezeptoren der Formel (II) synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen. Aufgrund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d.h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.

Bevorzugt sind Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel (I)

20 in welcher

- X' für C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl steht,
- Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
 - Z' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
 - n für 0 oder 1 steht,

A' und B' gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, substituierten 5-bis 6-gliedrigen Ring bilden,

5 G' für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

$$-co-R^{1}$$
 (b) $O-R^{2}$ (c)

in welchen

- 10 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
- für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht;
 - R^2 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, steht,

20

. 25

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von Acetylcholinrezeptoren der Formel (II).

Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend das Dihydrofuranonderivat der Formel (Ia)

und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von Acetylcholinrezeptoren der Formel (II).

5

Bei den Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren handelt es sich um bekannte Verbindungen, die bekannt sind aus folgenden Publikationen:

10

Europäische Offenlegungsschriften Nr. 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 136 686, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389, 428 941, 376 279, 493 369, 580 553, 649 845, 685 477, 483 055, 580 553;

15

Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 3 639 877, 3 712 307;

Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072, 05 178 833, 07 173 157, 08 291 171;

20

US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404, 5 532 365;

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

-7-

PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965;

Französische Anmeldung Nr. 2 611 114;

5 Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen generischen Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

10

Diese Verbindungen werden zum Teil unter dem Begriff Nitromethylene, Nitroimine und damit verwandte Verbindungen zusammengefasst.

Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt unter der Formel (II) zusammenfassen

15

$$R-N \bigvee_{|I| \atop X-E}^{(A)} (II)$$

in welcher

- R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;
 - A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

25

- E für einen elektronenziehenden Rest steht;
- X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,

$$-N < R$$

5 steht,

wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung haben,

oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

15

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclylalkyl, Heteroaryl-alkyl.

20

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

25

Als Alkyl sei genannt C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl sei genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

30

Als Aralkyl sei genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

10

15

20

25

30

Als Heteroaryl sei genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl wie unter Heteroaryl definiert.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl, Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methylethylamino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy: Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl

20

25

mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroarylamino und Heteroarylalkylamino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

Steht für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben, A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkylen mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien (und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können).

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (II), in denen A und Z gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen Ring bilden, seien die folgenden genannt:

in welchen

E, R und X die oben und weiter unten genannten Bedeutungen haben.

steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere NO₂, CN, Halogenalkylcarbonyl wie Halogen-C₁-C₄-alkylcarbonyl, beispielsweise COCF₃, Alkylsulfonyl (z.B. SO₂-CH₃), Halogenalkylsulfonyl (z.B. SO₂CF₃) und ganz besonders NO₂ oder CN genannt seien.

- X steht für -CH= oder -N=.
- Z steht für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, -OR,
 -SR, -NRR, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene
 Bedeutung haben.
- kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches
 es gebunden ist und dem Rest

15

5

an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder. Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

20

25

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren um Verbindungen der Formel (II), worin

R für Subst.
$$(CH_2)_n$$
 oder Subst. $(CH_2)_n$ oder $(CH_2)_n$

steht, wobei

n für 0, 1 oder 2, bevorzugt für 1 steht,

Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, besonders für Halogen, insbesondere für Chlor steht und A, Z, X und E die oben angegebene Bedeutung haben.

5

R steht insbesondere für
$$CH_2$$
- CH_2 - oder CH_2 - oder CH_2 -

Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

10

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$
 NO_2
 $CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow NH$
 $N-NC$
 CH_3
 $N-NC$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
 $N \longrightarrow NC$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow CN$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$
 $N \longrightarrow NO_2$
 $CI \longrightarrow S \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$
 $N \longrightarrow NO_2$
 $CI \longrightarrow S \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$
 $N \longrightarrow NO_2$

$$CI$$
 CI
 CH_2
 CH_2

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH_3$$

$$CN \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
 $CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$
 $N - NO_2$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$
 $CH_1 \longrightarrow NO$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow N(CH_3)_2$$

$$CH \longrightarrow NO_2$$

$$CH \longrightarrow NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$CH_3 \longrightarrow NH$$

$$N \longrightarrow NH$$

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 - N - C - CH_3$$

$$II$$

$$N \xrightarrow{N} CN$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N - C - CH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N - C - CH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow N - CH_3$$

$$N \longrightarrow CN$$

$$N \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow N - CH_3$$

$$N \longrightarrow NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N - CC - CH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N - CC - CH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N - CC - NHCH_3$$

$$CH \longrightarrow NO_2$$

$$CH_3 \longrightarrow N - CH_3$$

$$N -$$

10

$$CI \longrightarrow CH_{2} NH \longrightarrow NHCH_{3}$$

$$CI \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{3} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow NHCH_{3}$$

$$CI \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow NHCH_{3} \longrightarrow NHCH_{3} \longrightarrow NHCH_{2} \longrightarrow NHCH_{3} \longrightarrow NHCH_$$

Ganz besonders bevorzugte Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren sind Verbindungen der folgenden Formeln:

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$(IIa) \longrightarrow NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH$$

$$(IIb) \longrightarrow N-NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH$$

$$(IIb) \longrightarrow N-NO_2$$

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH$$

$$(IId) \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NHCH$$

$$(IId) \longrightarrow CN$$

$$CI \longrightarrow CH_{2} - N - C - CH_{3}$$

$$(IIe) \qquad CN$$

$$CH_{2} - N - C - CH_{3}$$

$$N - CH_{3}$$

$$N - CH_{3}$$

$$N - NO_{3}$$

$$CI \xrightarrow{\qquad \qquad C_2H_5} \\ CH_2 - N - C - NHCH_5$$

$$(Ilii) \qquad CH$$

(llg)

$$\begin{array}{c|c} O & H & H \\ & H & N \\ \hline & N & N \\ & NO_2 \end{array}$$

5

10

$$CI \xrightarrow{N} CH_2 - N \xrightarrow{N} N - CH_3$$

$$(IIIf) N - NO_2$$

$$CI \xrightarrow{\qquad \qquad } CH_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } S$$

$$(IIIk) \qquad \qquad N-CN$$

insbesondere eine Verbindung der folgenden Formeln

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$
(IIa) N

oder
$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow CH_3$$
(IIe) N
 CN

$$C_{2}H_{5} H$$

$$C_{1} \longrightarrow CH_{2} - N \longrightarrow N$$

$$(II i) CH$$

$$NO_{2}$$

oder

oder
$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
 $(II k) N-CN$

5

10

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (IIa), (IIk), (IIm).

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (IIe), (IIg), (IIh), (II l), (IIc).

PCT/EP00/09323 WO 01/24634

- 19 -

Eine besonders bevorzugte Mischung enthält die Verbindung der Formel (Ia) und die Verbindung der Formel (IIa);

eine weiter besonders bevorzugte Mischung enthält die Verbindung der Formel (Ia) und die Verbindung der Formel (IIk);

weiter besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend die Verbindung der Formel (Ia) und die Verbindung der Formel (IIm).

Die Wirkstoffmischungen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger 10 Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorratsschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

15

5

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

20 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta

25 migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

30 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp. Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci. WO 01/24634

PCT/EP00/09323

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

- 20 -

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

10

15

20

25

30

5

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

- 21 -

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

10 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp.

20

25

15

5

Das Verhältnis der eingesetzten Verbindungen der Formel (I) und den Verbindungen der Formel (II), sowie die Gesamtmenge der Mischung ist von der Art und dem Vorkommen der Schädlinge abhängig. Die optimalen Verhältnisse und Gesamteinsatzmengen können bei jeder Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist das Verhältnis der Verbindungen der Formel (I) und den Verbindungen der Formel (II) 1:100 bis 100:1, vorzugsweise 1:25 bis 25:1 und besonders bevorzugt 1:5 bis 5:1. Hierbei handelt es sich um Gewichtsteile.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen
in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien,

20

25

Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe. Im einzelnen seien die weiter obengenannten Insektizide und Fungizide als Zumischpartner genannt.

Als Insektizide, die gegebenenfalls zugemischt werden können handelt es sich beispielsweise um:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α-1(4-Chlorphenyl)-4 (O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton,
 Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone,
 Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos,
 Triazophos und Trichlorphon;

Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb; Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder.

(Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen;

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin,

Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

WO 01/24634

5

10

15

20

25

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl-]N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303.630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butylpyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Diflubenzuron, Disulfoton, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Spinosynen, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate.

Dabei können die gegebenenfalls noch zumischbaren weiteren Insektizide auch aus der Klasse der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) stammen.

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 24 -

Als gegebenenfalls noch zumischbaren Fungizide kommen vorzugsweise in Frage:

Triazole wie:

Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Paclobutrazol, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Imidazole wie:

15

20

25

30

Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-thioamidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate. methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)-phenoxy]phenyl]-3methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sulfonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(4-nitrophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dimethylbenzoyl)pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate. methyl(E)-2-[2-(3-methoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(2-phenylethen-1-yl)-phenyl]-3methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dichlorophenoxy)pyridin-3-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-[3-(alpha-hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl)-3-methoxyacry-

methyl(E)-2-(2-(4-phenoxypyridin-2-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylate, late, methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-isopropyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)pehnoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)-5 phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(4-tert.-butylpyridin-2-yloxy)phenyl]-3methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxymethyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-methylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate. methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacry-10 late, methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxy-(E),(E)methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-ylmethyloximinomethyl)pheacrylate, nyl]-3-methoxyacrylate, (E)-methyl-2-{2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4yloxylphenyl\-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-(3-methoxyphenyl)methyl-15 oximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2- $\{2-(6-(2-azidophenoxy)$ pyrimidin-4-yloxy]phenyl}3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-[6-phenylpyrimidin-4-yl)-methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate, (E),(E)methyl-2-{2-[(4chlorophenyl)-methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-{2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate, 20 methyl-2-{2-(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

25

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut); Naphthalin-Derivate wie Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol; Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

10

15

Morpholinderivate wie Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;

Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-

(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformadehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer;

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd; Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw; quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid,

20 Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyldimethaylammoniumchlorid; Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallyl-alkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

5

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox,

- 27 -

Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-

Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, \(\beta \)-Brom-\(\beta \)-nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetra-

chlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat,

10 Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat, insbesondere Mischung mit Fixiermitteln;

Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

15 Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat:

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-

20 Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion,

N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon,

25 Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

> Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe, oder auch Mischungen aus mehrern der oben genannten Fungizide.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwen-30 dungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 28 -

Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Wirkstoffmischungen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kaltund Warmnebel-Formulierungen.

10

15

20

25

30

5

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor,

WO 01/24634

- 29 -

Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

15

5

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

20

30

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffmischung, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent Wirkstoffmischung.

25 Die erfindungsgemäßen Mischungen können über das Blatt angewendet werden.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 30 -

biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

5

10

15

20

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht. Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

- 10 X den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha oder in einer Konzentration von m ppm bedeutet,
 - Y den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von \underline{n} g/ha oder in einer Konzentration von \underline{n} ppm bedeutet und
 - E den Wirkungsgrad beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha oder in einer Konzentration von m und n ppm bedeutet,

dann ist

20

25

30

15

$$E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$$

Dabei wird der Wirkungsgrad in % ermittelt. Es bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Ist die tatsächliche Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E).

01/2/05/

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 32 -

Beispiel A

Aphis gossypii-Test

Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von der Baumwollblattlaus (Aphis gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender

Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 33 -

Tabelle A Blatt 1 pflanzenschädigende Insekten Aphis gossypii-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad
	in ppm	in % nach 6 ^d
Bsp. (Ia)		
bekannt	1,6	0
Bsp. (IIa)		
bekannt	1,6	85
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIa)	1	gef.* ber.**
erfindungsgemäß	1,6 + 1,6	95 85

5

gef.* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

WO 01/24634 PCT/EP00/09323

- 34 -

Tabelle A Blatt 2 pflanzenschädigende Insekten Aphis gossypii-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad
·	in ppm	in % nach 6 ^d
Bsp. (Ia)		
bekannt	1,6	0
Bsp. (IIk)	<u> </u>	
bekannt	1,6	55
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIk)		gef.* ber.**
erfindungsgemäß	1,6 + 1,6	95 55

5

gef.* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

WO 01/24634

Beispiel B

Aphis gossypii-Test/Larvalmortalität

5 Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von Adulten und Larven der Baumwollblattlaus (Aphis gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Larven in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Larven abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.

20

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

- 36 -

Tabelle B Blatt 1 pflanzenschädigende Insekten Aphis gossypii-Test/Larvalmortalität

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad		
	in ppm	in % nach 6 ^d		
Bsp. (Ia)				
bekannt	1,6	0		
Bsp. (IIa)				
bekannt	1,6	80		
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIa)		gef.* ber.**		
erfindungsgemäß	1,6 + 1,6	95 80		

5

gef.* = gefundene Wirkung

ber.** = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

- 37 -

Tabelle B Blatt 2 pflanzenschädigende Insekten

Aphis gossypii-Test/Larvalmortalität

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad	
	in ppm	in % nach 6 ^d	
Bsp. (Ia)			
bekannt	1,6	0	
Bsp. (IIk)			
bekannt	1,6	60	
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIk)		gef.* ber.**	
erfindungsgemäß	1,6 + 1,6	95 · 60	

gef.*

5

= gefundene Wirkung

ber.**

= nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

- 38 -

Beispiel C

Myzus-Test

Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Tiere abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender

Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle C
pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad		
·	in ppm	in % nach 1 ^d		
Bsp. (Ia)				
bekannt	1,6	0		
Bsp. (IIa)				
bekannt	1,6	70		
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIa)		gef.* ber.**		
erfindungsgemäß	1,6 + 1,6	98 · 70		

gef.*

= gefundene Wirkung

ber.**

= nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

5

WO 01/24634

PCT/EP00/09323

- 40 -

Beispiel D

Myzus-Test/Larvalmortalität

Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von Adulten und Larven der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Larven in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Larven abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.
- 20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test/Larvalmortalität

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad		
	in ppm	in % nach 6 ^d		
Bsp. (Ia)				
bekannt	0,32	0		
Bsp. (IIa)				
bekannt	0,32	. 0		
Bsp. (Ia) + Bsp. (IIa)		gef.* ber.**		
erfindungsgemäß	0,32 + 0,32	55 0		

5

gef.* = gefundene Wirkung

ber.**

= nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Patentansprüche

 Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung aus Verbindungen der Formel (I)

5

$$B' \xrightarrow{A'} O X' \xrightarrow{Z'_n} Y'$$

in welcher

10

X' für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Y' für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

15

Z' für C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_6 -Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

20

A' und B' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-

25

Halogenalkoxy, Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

oder worin

5

- A' und B' gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
- G' für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

15

10

$$-CO-R^1$$
 (b), $O-R^2$ (c), $-SO_2-R^3$ (d),

$$-P = R^{4}$$
 (e) oder $N = R^{7}$ (f)

steht, in welchen

20

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht;

5

für gegebenenfalls durch Halogen-, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy-, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,

10

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,

15

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl steht,

20

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

30

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-

Alkoxy- C_1 - C_{20} -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{20} -Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C_2 - C_6 -Alkylenring stehen,

5

und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren.

10

 Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung aus Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

in welcher

15

X' für C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl steht,

20

- Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
- Z' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
- n für 0 oder 1 steht,

25

A' und B' gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, substituierten 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden,

30

G' für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

5

15

20

$$-CO-R^1$$
 (b) $O-R^2$ (c)

in welchen

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄
Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes

Phenyl steht;

 R^2 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren.

3. Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung aus der Verbindung der Formel (Ia)

und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren.

5

- 4. Mittel gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 enthaltend Verbindungen der Formel (I) und den Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren im Verhältnis von 1:100 bis 100:1.
- Verwendung einer synergistisch wirksamen Mischung, enthaltend Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- Verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen wie in Anspruch 1, 2 oder 3 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine synergistisch wirksame Mischung, enthaltend Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und mindestens einen Agonisten bzw. Antagonisten von nicotinergen Acetylcholinrezeptoren mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

5

10

8. Mischungen gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 mindestens eine der folgenden Verbindungen enthaltend

$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow NH$$

$$(IIa) \quad N$$

$$NO_2 \qquad Oder \qquad CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow CH_3$$

$$(IIe) \quad N$$

$$CN$$

 $CH_{2} - N - CH_{3}$ $CH_{2} - N - NCH_{3}$ $N-NO_{2} \text{ oder } CI - N$ (IIg) (IIg) (IIh)

oder
$$CI \longrightarrow CH_2 - N \longrightarrow S$$
(II k) N-CN

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In .atlonales Aktenzeichen

	PC1/EP 00/09323				
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/12 //(A01N43/12,51:00,47	:40)				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol IPK 7 A01N					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.				
A EP 0 528 156 A (BAYER AG) 24. Februar 1993 (1993-02-24) in der Anmeldung erwähnt	·				
·					
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille				
'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmetdedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	"T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung				
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen beziehl 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschtusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15. Februar 2001 08/03/2001					
15. Februar 2001 08/03/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevoltmächtigter Bediensteter					
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. atlonales Aktenzeichen
PCT/EP 00/09323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0528156 A	24-02-1993	DE	4216814 A	21-01-1993
		AU	645701 B	20-01-1994
		AU	1959992 A	21-01-1993
		BR	9202653 A	16-03-1993
		DE	59208263 D	30-04-1997
		ES	2099770 T	01-06-1997
		GR	3023258 T	30-07-1997
		JP	3113078 B	27-11-2000
		JP	5294953 A	09-11-1993
		KR	227884 B	01-11-1999
		MX	9204006 A	01-07-1993
		US	5262383 A	16-11-1993
		ZA	9205260 A	28-04-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .tional Application No PCT/EP 00/09323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/12 //(A01N43/12,51:00,47:40)						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	n symbols)				
	ion searched other than minimum documentation to the extent that so					
	ata base consulted during the International search (name of data bas ternal, WPI Data, CHEM ABS Data	e and, where practical, search terms used)				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to daim No.			
A	EP 0 528 156 A (BAYER AG) 24 February 1993 (1993-02-24) cited in the application					
Furi	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in anne	x			
• Special co	ategories of cited documents:	*T* Inter document published after the internation	al filing date			
"T" tater document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cated to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention						
iffing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means						
other means means, such combination being downed to a person soluted in the art. 'P' document published prior to the international filing date but tare than the priority date claimed '&' document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search Date of malling of the international search report						
1	15 February 2001 08/03/2001					
Name and	Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2					
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Alonal Application No PCT/EP 00/09323

Patent document dted in search report				Patent family member(s)	Publication date
EP 0528156	A	24-02-1993	DE AU BR DE ES GR JP JP KR MX US ZA	4216814 A 645701 B 1959992 A 9202653 A 59208263 D 2099770 T 3023258 T 3113078 B 5294953 A 227884 B 9204006 A 5262383 A 9205260 A	21-01-1993 20-01-1994 21-01-1993 16-03-1993 30-04-1997 01-06-1997 30-07-1997 27-11-2000 09-11-1993 01-11-1999 01-07-1993 16-11-1993 28-04-1993